



AUSLEGESCHRIFT

1 161 893

= US 3.248,477

Internat. Kl.: C07f

Deutsche Kl.: 12 o - 26/03

Nummer: 1 161 893

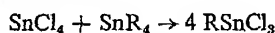
Aktenzeichen: St 17633 IV b / 12 o

Anmeldetag: 28. März 1961

Auslegungstag: 30. Januar 1964

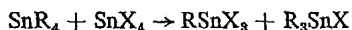
1

Die Herstellung von Alkylzinntrihalogeniden $RSnX_3$ ($X = Cl, Br, J$) durch Umsetzung von Tetraalkylverbindungen mit Tetrahalogenverbindungen des Zinns wurde schon öfters versucht, nachdem es in der Reihe der aromatischen Organoverbindungen des Zinns gelungen war, Stoffe vom Typ $C_6H_5_4SnCl_4$ auf analogem Wege zu erhalten. So setzte K. A. Kotscheschkov 3 oder mehr Mol Zinntetrachlorid mit 1 Mol Zinntetraalkyl bei $210^\circ C$ im Druckrohr um, in der Hoffnung, nach der Gleichung (3)



das gesuchte Alkylzinntrihalogenid herstellen zu können. Statt des erwarteten Stoffes erhielt er aber nur Dialkylzinndichlorid und daneben unverändertes Zinntetrachlorid zurück. Später versuchten andere Autoren, Äthylzinntrichlorid durch 24stündiges Kochen von Tetraäthylzinn mit der etwa 9molaren Menge Zinntetrachlorid unter Rückfluß darzustellen. Sie konnten aber nur 15% der Theorie des gesuchten Äthylzinntrichlorids erhalten, und auch dieses war trotz Fraktionierung noch durch beigemengtes Zinntetrachlorid verunreinigt. Außer der geringen Ausbeute ist ein weiterer schwerwiegender Nachteil dieses Verfahrens, daß der große Überschuß des sehr feuchtigkeitsempfindlichen und aggressiven Zinntetrachlorids als Ballast mitgeschleppt werden muß. Es wird das Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge eingesetzt. Eine komplizierte Fraktionierung des Überschusses vom Reaktionsprodukt und den anderen Nebenprodukten, sicher Mischungen aus $(C_2H_5)_2SnCl_2$ und $(C_2H_5)_3SnCl$, ist zur Wiedergewinnung nötig.

Ferner gelang es, in vereinzelten Fällen Alkylzinntrihalogenide nach der Gleichung



($R = \text{Methyl, n-Butyl, } X = Cl, J$) darzustellen. Das Verfahren hat aber den Nachteil, daß von vornherein nur die Hälfte des eingesetzten Zinns in Form der gesuchten Verbindung erhalten werden kann, während die andere Hälfte in Form von Stoffen der Art R_3SnCl , für die keine besonders große Nachfrage besteht, gebunden wird. Für dieses Verfahren ist der Einsatz von genau stöchiometrischen Mengen an SnR_4 und SnX_4 wesentlich. Die Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens sind beschränkt. So sind z. B. Versuche zur Darstellung von Äthyl-, Propyl- und Isobutyltrihalogeniden des Zinns sowie von Bromiden überhaupt auf diesem Wege noch nicht bekanntgeworden.

Verfahren zur Umwandlung von hochalkylierten in niedriger alkylierte Zinnverbindungen

Anmelder:

Studiengesellschaft Kohle m. b. H.,
Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

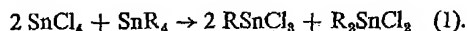
Als Erfinder benannt:

Dr. Wilhelm Paul Neumann,
Dipl.-Chem. Gottfried Burkhardt, Gießen

2

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Umwandlung von hochalkylierten Zinnverbindungen der allgemeinen Formel R_4Sn oder R_3SnX , in der R einen Alkylrest und X Cl, Br oder J bedeutet, in Mischungen von niedriger alkylierten Zinnhalogeniden der allgemeinen Formeln R_2SnX_2 und $RSnX_3$, in denen R und X die vorstehend angeführte Bedeutung haben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß jedes Mol eines Zinntetraalkyls mit 2 Mol und jedes Mol eines Trialkylzinnehalogenis mit 1 Mol Zinntetrahalogenid umgesetzt wird.

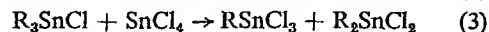
Zur Herstellung von Alkylzinntrihalogeniden kann man z. B. Zinntetraalkyle mit Zinntetrachlorid, -bromid oder -jodid im Molverhältnis 1:2 umsetzen. Bei der erfindungsgemäßen Reaktion unter Verwendung von Zinntetrachlorid lautet dann die allgemeine Bruttogleichung:



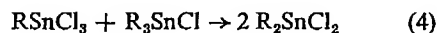
Ein Überschuß an $SnCl_4$ ist nicht erforderlich, wodurch die Aufarbeitung wesentlich vereinfacht wird. Man kann so auf diese Weise 66,7% des eingesetzten Zinns in Form der gewünschten Verbindung erhalten. Das als Nebenprodukt entstehende R_3SnCl_4 gehört, und das ist ein weiterer Fortschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens, einer Stoffgruppe an, die ein gesuchtes Ausgangsmaterial für zahlreiche andere Prozesse darstellt. Die Umsetzung kann so durchgeführt werden, daß außer dem Dialkylzinndichlorid keine anderen Nebenprodukte entstehen.

Die vorstehend angeführte Bruttoreaktion gemäß Gleichung (1) kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem Zuge durchgeführt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren verläuft aber in zwei Reaktionsstufen, die sich auch getrennt voneinander

durchführen lassen. Diese beiden Reaktionsstufen werden durch die folgenden Gleichungen erfaßt:



Der überraschende Vorteil der quantitativen Bildung des erfindungsgemäßen Endproduktes ist darauf zurückzuführen, daß es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt, das nach Gleichung (2) entstehende R_3SnCl zur Alkylierung eines weiteren Mols SnCl_4 nach Gleichung (3) heranzuziehen, ohne daß die Reaktion



die unter anderen Bedingungen bevorzugt abläuft, in Erscheinung tritt. Dadurch ist natürlich auch die Möglichkeit gegeben, Reaktion (3) für sich allein auszuführen und so eine Verbindung R_3SnCl , die etwa bei einem anderen Verfahren als Nebenprodukt anfällt, zu dem wertvolleren R_2SnCl_2 unter Neugewinnung von RSnCl_3 umzuwandeln.

Die optimale Ausbeute nach Gleichung (1) von 66,7% RSnCl_3 ist zu erreichen, wenn die Reaktionstemperatur anfänglich wenigstens möglichst niedrig gehalten wird. Man kann aber auch die Temperatur erhöhen und verkürzt damit die Reaktionsdauer, büßt aber etwas von dem Reaktionsprodukt RSnCl_3 ein. Ursache hierfür ist die Konkurrenzreaktion (4). Das braucht aber nicht in jedem Fall einen Schaden darzustellen, denn es könnte möglich sein, daß der höhere Anteil an R_2SnCl_2 , der dabei entsteht, erwünscht ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens ist abhängig von der Art des Restes R der eingesetzten Zinntetraalkyle. Allgemein kann gesagt werden, daß die Reaktion bei längeren oder verzweigten Ketten träger ist als bei kürzeren und unverzweigten Ketten. Beispielsweise ist die Reaktionsgeschwindigkeit beim Isobutylrest höher als beim n-Butylrest. Die Stufe I des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß Gleichung (2) stellt eine exotherme Reaktion dar, die im allgemeinen höchstens zwischen 5 und 15 Minuten benötigt. Vorzugsweise sorgt man dafür, daß in den ersten Minuten der Umsetzung das Reaktionsgefäß bei Temperaturen zwischen 0 und 20°C gehalten wird.

Die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens [Gleichung (3)] verläuft in jedem Fall reaktionsträger als die erste. Bei Verwendung von Trimethylzinchlorid ist sie z. B. innerhalb von 30 Minuten bei Temperaturen zwischen 0 und 20°C beendet. Unterhalb -20°C findet hier keine merkliche Umsetzung mehr statt. Ab R = n-Butyl verläuft die Reaktion unterhalb 0°C nicht mehr nennenswert und benötigt zum völligen Umsatz sogar bei 100°C noch 2 bis 3 Stunden. Bei Verwendung der entsprechenden Isobutylverbindung benötigt man sogar 20 Stunden bei 150°C und immer noch 0,5 Stunden bei 200°C.

Sorgt man stets für einen Überschuß an SnCl_4 (einfach zu erreichen durch Eintropfen von SnR_4 in 2 SnCl_4), so läßt sich die Gesamtumsetzung [Gleichung (1)] auch von Anfang an bei höherer Temperatur ausführen (s. Beispiel 3). Zwar verursacht dann die Nebenreaktion (4) eine etwas geringere Ausbeute an gesuchtem RSnX_3 , aber die Zeit für die Gesamtumsetzung kann erheblich gesenkt werden.

Die Zinntetrahalogenide können erfindungsgemäß auch in Form ihrer Komplexverbindungen, zum

Beispiel mit Äthern, angewendet werden. Die Trennung der erhaltenen Gemische $\text{RSnX}_3 + \text{R}_2\text{SnX}_2$ kann leicht durchgeführt werden, zum Beispiel mittels Destillation. Die Aufarbeitung ist damit denkbar einfach. Für manche Zwecke kann es aber auch vorteilhaft sein, das Gemisch unverändert so einzusetzen, wie es bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren entsteht. Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel sind im allgemeinen nicht erforderlich, schaden jedoch nicht. Alkylzinntrihalogenide besitzen steigende Bedeutung, zum Beispiel zur Herstellung anderer trifunktioneller Organozinverbindungen und zur Gewinnung von Sn-haltigen Polymeren.

Beispiel 1

260,5 g (1 Mol) SnCl_4 werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei 0°C und guter Rührung allmählich mit 117,4 g (0,5 Mol) $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ versetzt. Nach Abklingen der stark exothermen Hauptreaktion rührt man noch einige Stunden bei Raumtemperatur, wobei ein Teil des gebildeten $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ ausfällt. Das $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnCl}_3$ wird direkt aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert, zweckmäßig über eine Füllkörperkolonne im Vakuum, um Zersetzung zu vermeiden. Das Destillat hat dann, wie sich gaschromatographisch zeigen läßt, eine Reinheit von über 98%, meist über 99,5%. $\text{Kp}_1 = 38^\circ\text{C}$. Das $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ bleibt als farblose Kristallmasse im Kolben zurück und kann anschließend ohne Kolonne mit Hilfe eines weiten Luftkühlers abgetrieben werden. $\text{Kp}_{12} = 107^\circ\text{C}$. Ausbeuten:

1. 253,8 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnCl}_3$ mit 66,5% des eingesetzten Zinns.
Gefunden: 41,8% Cl, 46,5% Sn.
Berechnet: für $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnCl}_3$: 41,8% Cl, 46,8% Cl, 46,7% Sn.
2. 123,2 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ mit 33,2% des eingesetzten Zinns (Chlorgehalt 28,6%).
Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SnCl}_2$: 28,6%.

Beispiel 2

Man arbeitet mit den im Beispiel 1 angegebenen Mengen, löst jedoch das SnCl_4 in 250 ccm Benzol und hält die Reaktionstemperatur anfänglich zwischen 10 und 20°C. Später wird bis 50°C aufgeheizt zur rascheren Beendigung der Reaktion. Nach Abdestillieren des Benzols kann man fraktionieren, wie angegeben. Ergebnis und Ausbeuten sind die gleichen wie im Beispiel 1. Statt Benzol kann man auch ein hochsiedendes Mineralöl verwenden, das nach dem Abtreiben des Diäthylzinndichlorids zurückbleibt.

Beispiel 3

Man arbeitet mit denselben Mengen wie im Beispiel 1, erhitzt jedoch das Zinntetrachlorid vor Beginn des Eintropfens des $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ auf etwa 110°C (Badtemperatur 120°C). Die Innentemperatur der Mischung wird während der Reaktion auf 110 bis 120°C gehalten. 5 Minuten nach Beendigung des Eintropfens ist die Umsetzung vollständig. Man arbeitet auf, wie im Beispiel 1 angegeben, und erhält:

1. 242,3 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnCl}_3$ mit 63,6% des eingesetzten Zinns (Chlorgehalt 41,8%) und
2. 135,8 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ mit 36,4% des eingesetzten Zinns (Chlorgehalt 28,5%).

Beispiel 4

40,9 g (0,1 Mol) Zinntetrachlorid-diäthylätherat schmilzt man bei etwa 120°C und tropft dann allmählich 11,7 g (0,05 Mol) $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ein. Der Äther wird bei der Reaktion frei und destilliert ab. Aufarbeitung wie üblich ergibt:

1. 24,1 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnCl}_3$ mit 63% des eingesetzten Zinns (Chlorgehalt 41,7%) und
2. 13,4 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ mit 36% des eingesetzten Zinns (Chlorgehalt 28,5%).

Beispiel 5

52,1 g (0,2 Mol) SnCl_4 erhitzt man auf 100°C und gibt unter Ausschluß von Feuchtigkeit nach und nach 34,6 g (0,1 Mol) Zinntetra-n-butyl hinzu. Dabei wird gut gerührt. Man hält noch etwa 2 Stunden bei 100°C und destilliert dann das Butylzintrichlorid ($\text{Kp}_{0,1} = 45^\circ\text{C}$) ab. Das Dibutylzinndichlorid bleibt zurück und kann anschließend ebenfalls destilliert werden, $\text{Kp}_{0,1} = 92$ bis 94°C .

Ausbeute:

1. 53,4 g $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ mit 63% des eingesetzten Zinns (38,8% Cl und 42,0% Sn. Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$: 38,6% Cl und 42,0% Sn).
2. 29,9 g $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ mit 33% des eingesetzten Zinns (23,3% Cl und 39,1% Sn. Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{SnCl}_2$: 23,3 bzw. 39,1%).

Beispiel 6

Man arbeitet, wie im vorstehenden Beispiel angegeben, nur setzt man statt des Zinntetra-butyls 57,1 g (0,1 Mol) Zinntetra-n-octyl ein. Die Ausbeute an Octylzintrichlorid und Dioctylzinndichlorid ist ganz analog, wie durch gaschromatographische Analyse festgestellt werden kann.

Beispiel 7

70,4 g (0,27 Mol) SnCl_4 werden in einem Ölbad bis zum kräftigen Sieden erhitzt. Dazu gibt man bei guter Rührung allmählich 46,9 g (0,135 Mol) Zinntetraiso-butyl. Dabei steigert man die Temperatur, bis sie nach 30 Minuten 200°C erreicht. Die Reaktion ist nun beendet, die Mischung ist durch geringe Mengen von Zersetzungsprodukten etwas trübe geworden. Durch fraktionierte Destillation trennt man das Isobutylzintrichlorid ($\text{Kp}_{0,1} = 37^\circ\text{C}$) vom Diisobutylzinndichlorid, ($\text{Kp}_{0,1} = 58$ bis 59°C).

Ausbeuten:

1. 71,8 g iso- $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ mit 62,8% des eingesetzten Zinns (38,7% Cl und 42,1% Sn).
2. 39,7 g (iso- C_4H_9) $_2\text{SnCl}_2$ mit 32,3% des eingesetzten Zinns (23,5% Cl und 39,3% Sn).

Beispiel 8

Man arbeitet, wie im Beispiel 7 beschrieben, jedoch von Anfang bis Ende bei 100 bis 120°C. Man benötigt jetzt zwar eine Reaktionszeit von etwa 24 Stunden, jedoch tritt dabei keinerlei Zersetzung auf, die Mischung bleibt farblos und klar.

Beispiel 9

177,0 g (0,404 Mol) SnBr_4 heizt man unter Feuchtigkeitsausschluß auf 100°C, rührt gut und tropft allmählich 47,5 g (0,202 Mol) Zinntetraäthyl ein. Wenn die Nachreaktion, ebenfalls bei 100°C, abge-

laufen ist (Gesamtdauer etwa 10 Stunden), destilliert man über eine gute Kolonne das Diäthylzinndibromid ($\text{Kp}_{0,1} = 70$ bis 71°C) nach dem Äthylzintribromid ($\text{Kp}_{0,1} = 46^\circ\text{C}$) ab.

5 Ausbeuten:

1. 156,0 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnBr}_3$ mit 66,6% des eingesetzten Zinns (61,7% Br und 30,8% Sn. Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnBr}_3$: 61,9 bzw. 30,6%).
2. 67,2 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnBr}_2$ mit 33% des eingesetzten Zinns (47,9% Br und 35,2% Sn. Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SnBr}_2$: 47,5 bzw. 35,3%).

Beispiel 10

130,2 g (0,5 Mol) SnCl_4 werden bei 0 bis 20°C und gutem Rühren allmählich mit 120,7 g (0,5 Mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ versetzt. Dann erwärmt man auf etwa 60°C, wobei der Umsatz vervollständigt wird. Fraktionierte Destillation liefert:

1. 124,8 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnCl}_3$ mit 49% des eingesetzten Zinns (Chlorgehalt 41,8%), $\text{Kp}_{0,1} = 36$ bis 38°C .
2. 121,8 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ mit 49,2% des eingesetzten Zinns (Chlorgehalt 28,6%), $\text{Kp}_{0,1} = 107^\circ\text{C}$.

Beispiel 11

Zu 52,2 g (0,2 Mol) SnCl_4 , gelöst in 200 ccm Benzol, tropft man bei 0°C 17,9 g (0,1 Mol) Zinntetramethyl unter Rühren. Nach 30 Minuten ist die Umsetzung beendet und das Reaktionsprodukt besteht, wie die gaschromatographische Analyse erweist, lediglich aus CH_3SnCl_3 und $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ im Molverhältnis 2:1.

Beispiel 12

In 58,5 g (0,22 Mol) auf 100°C erhitztes SnCl_4 werden unter gutem Rühren 72,2 g (0,22 Mol) Tri-n-butylzinchlorid eingetropft. Danach hält man noch 1 Stunde auf 100°C und trennt dann die Komponenten durch fraktionierte Destillation.

Ausbeute:

1. 60,2 g n-Monobutylzintrichlorid (48,0% des eingesetzten Zinns), $\text{Kp}_{0,1} = 44$ bis 45°C .
2. 65,5 g n-Dibutylzinndichlorid (48,7% des eingesetzten Zinns), $\text{Kp}_{0,1} = 90$ bis 95°C .

Beispiel 13

In 21,2 g (0,08 Mol) siedendes Zinntetrachlorid tropft man 26,0 g (0,08 Mol) Tri-i-butylzinchlorid und erhitzt dann sogleich 30 Minuten auf 200°C. Die Reaktion kann auch innerhalb von 3 Tagen bei 90°C durchgeführt werden.

Ausbeute:

1. 20,5 g iso-Monobutylzintrichlorid (45,4% des eingesetzten Zinns), $\text{Kp}_{0,1} = 36$ bis 37°C .
2. 23 g iso-Dibutylzinndichlorid (47,3% des eingesetzten Zinns), $\text{Kp}_{0,1} = 57$ bis 59°C .

Beispiel 14

In 89,5 g (0,202 Mol) auf 100°C erhitztes Zinntetrbromid trägt man allmählich 57,7 g (0,202 Mol) Triäthylzintribromid ein. Nach 15 Stunden trennt man durch fraktionierte Destillation über eine gute Kolonne.

Ausbeute:

1. 78 g Monoäthylzintribromid (49,8% des eingesetzten Zinns), $\text{Kp}_{0,1} = 46^\circ\text{C}$.

2. 67,2 g Diäthylzinndibromid (49,4% des eingesetzten Zinns), $Kp_{0,1} = 69$ bis 17°C .

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Umwandlung von hochalkylierten Zinnverbindungen der allgemeinen Formeln $R_4\text{Sn}$ oder $R_3\text{SnX}$, in der R einen Alkylrest und X Cl, Br oder J bedeutet, in Mischungen von niedriger 10 alkylierten Zinnhalogeniden der allgemeinen Formeln $R_2\text{SnX}_2$ und RSnX_3 , in denen R und X die vorstehend angeführte Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, daß jedes Mol 15 eines Zinntetraalkyls mit 2 Mol und jedes Mol eines Trialkylzinnhalogenids mit 1 Mol Zinntetrahalogenid umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zinntetrahalogenide in Form ihrer Komplexverbindungen, insbesondere 20 mit Äthern, anwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung von Zinntetraalkylen mit Alkylresten mit kurzen Ketten zu Beginn der Reaktion bei möglichst tiefen Temperaturen, vorzugsweise zwischen 0 und 20°C , arbeitet.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung von Zinntetraalkylen mit Alkylresten mit längerer Kette bereits zu Beginn der Reaktion ohne Kühlung mit höheren Temperaturen oder aber mit längeren Reaktionszeiten bei tieferen Temperaturen arbeitet.

5. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Zinntetrahalogenid vorlegt und die hochalkylierte Zinnverbindung eintropfen läßt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 66 (1933), S. 1961;
britische Patentschrift Nr. 739 883.